

ANAIS

**III Simpósio
Brasileiro
de Microeletrônica**

Volume II

SESSÃO: FOTOVOLTAICA

25 A 27 DE JULHO DE 1983
SÃO PAULO - BRASIL

LABORATÓRIO DE MICROELETRÔNICA
DEPTO. ENGENHARIA DE ELETRICIDADE
ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

III SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROELETRÔNICA

Volume II

São Paulo
1983

SILÍCIO POLICRISTALINO DE BAIXO CUSTO PARA CÉLULAS SOLARES

VITOR NUNO BOLLIAN
PAULO ROBERTO MEI
MAURI GARCIA
MAURÍCIO PRATES DE CAMPOS FILHO
UNICAMP/FSC/DEM
Laboratório MUE - F. (0192) 391236
Caixa Postal. 1170
13100 - Campinas - SP

RESUMO

É apresentado um processo para a produção de silício em forma de lingotes policristalinos unidirecionais de baixo custo, a partir do silício metalúrgico nacional, para fabricação de células solares de uso terrestre. O método se divide em duas etapas: purificação do silício metalúrgico e solidificação unidirecional do material obtido. São discutidas ambas as técnicas e mostrados os resultados obtidos.

ABSTRACT

It is presented a process for producing low-cost unidirectional polycrystalline silicon ingots, for the fabrication of solar cells for terrestrial utilization. The method is divided in two steps: purification of metallurgical silicon and unidirectional solidification of the obtained material. The both techniques are discussed and the results are showed.

1. Introdução

Desde o início de década passada, o aproveitamento da energia solar tem sido alvo de grande interesse em todo o mundo.

O Brasil, um dos maiores países do mundo, com quase toda a sua extensão territorial localizada entre os trópicos, possui um invejável mercado potencial para a aplicação de energia fotovoltaica. Sua economia em grande parte voltada à agricultura e pecuária, as distâncias desses estabelecimentos aos centros geradores de energia elétrica, o grande e complexo sistema de telecomunicações instalado, o interesse governamental no desenvolvimento de áreas remotas e de difícil acesso, como na região amazônica, são características que ajudarão no desenvolvimento desse mercado, pelo qual já se faz visível o interesse das nações desenvolvidas, como prova o trabalho do Departamento de Energia dos E.U.A., através do SERI - Instituto de Pesquisas em Energia Solar [1].

Além disso, o Brasil detém uma das maiores reservas de quartzo do mundo, forma cristalina do óxido de silício (SiO_2) usado como matéria-prima na obtenção de silício. A partir desse material as companhias mineradoras produzem o silício metálico; sendo a maior parte da produção exportada. Ao mesmo tempo, a indústria fotovoltaica nacional é obrigada a importar silício de alta pureza, tanto na forma de lâminas monocristalinas como em células solares prontas, a um custo extremamente alto para o país.

2. Obtenção de Lingotes Policristalinos de Silício

A produção convencional de lâminas de silício para células solares utiliza o mesmo processo que para finalidades eletrônicas, o que adiciona ao produto final um custo de produção elevadíssimo. A figura 1-A apresenta o processo de confecção de lâminas pelo processo convencional, através do qual se eleva a pureza do silício de 98% (grau metalúrgico) para 99,9999% (grau eletrônico) com um aumento de preço de 1 dólar/kg para 70 dólares/kg (valores aproximados). Na fase seguinte, o processo mais utilizado é o puxamento de lingotes monocristalinos pelo processo Czochralski, que eleva o preço para cerca de 250 dólares/kg.

Para se obter lâminas de silício com um custo menor está sendo desenvolvido o processo ilustrado na figura 1-B. Neste processo o silício metalúrgico é lixiviado por compostos sólidos o que eleva sua pureza de 98 para 99,99%. Posteriormente este silício lixiviado é fundido e solidificado unidirecionalmente produzindo-se lingotes policristalinos com um custo estimado de 10 dólares/kg, ou seja, 25 vezes mais baratos que o silício monocristalino importado.

Além de ter um custo bem inferior o processo que está sendo desenvolvido possibilita a produção de células de forma quadrada, o que não é possível pelo processo Czochralski. Como não há espaços vazios entre as células quadradas de um painel solar a área de captação de energia do mesmo é de 100%, enquanto que para um painel do mesmo tamanho preenchido com células circulares, a área de captação seria de 78%, ou seja, a

eficiência do mesmo é aumentada em 22% só com a substituição de células circulares pelas células quadradas.

3. Purificação do Silício Metalúrgico

O silício metalúrgico é produzido em fornos elétricos pela redução do quartzo (SiO_2) segundo a reação:



Através desse processo é obtido silício com pureza variando de 95 a 99%. A tabela I mostra os níveis de impurezas de amostra de silício metalúrgico nacional, produzido pela Liasa S/A (MI nas Gerais) analisada por espectrografia de emissão.

TABELA I
Análise Espectrográfica do silício metalúrgico nacional.

Impureza	Concentração (ppm)
Fe	2520
Al	583
Ca	573
Mn	400
F	115
Ti	105
Mg	57
Si	52
Ce	40
Ag	33
B	13

A análise revela uma pureza acima de 99%, o que coloca o silício metalúrgico brasileiro entre os mais puros produzidos em todo o mundo. O nível de impurezas admitido para o silício a ser utilizado na confecção de células solares depende de muitos parâmetros dos processos de obtenção da lâmina a ser utilizada. Tem sido mostrado porém, que podem ser conseguidos níveis de eficiência razoáveis (até 12%) com material de pureza 99,99% e até inferior [2].

O processo de purificação por lixiviação consiste na lavagem sucessiva do silício na forma granulada com compostos ácidos que incluem água régia, ácido fluorídrico, ácido sulfúrico, etc. Na tabela II, vemos uma comparação entre duas partículas de silício lixiviado usando o mesmo material inicial e a mesma sequência de tratamento, porém com granulometrias diferentes. Pode-se notar que a amostra de granulometria menor apresentou uma maior efetividade na purificação. Isso se deve ao fato de o processo de lixiviação ter ação apenas superficial, não agindo sobre as impurezas que se localizam no interior das partículas. Assim, quanto menor for o tamanho das partículas, maior será a eficiência da purificação. Por outro lado, uma granulometria muito fina, além de significar um custo muito grande de moagem, causa também uma perda maior da massa de silício, já que este também é atacado (em escala muito menor que as impurezas) pelos ácidos.

Embora os resultados obtidos sejam promissores, novas pesquisas devem ainda ser feitas no sentido de se conseguir maiores taxas de purificação, bem como métodos mais eficazes

TABELA II

Análise de amostras de silício lixiviado.

Impureza	Concentração (ppm)	
	Granulometria 0,4 mm	Granulometria 0,1 mm
Fe	573	188
Al	236	68
Ca	130	35
Mn	122	35
P	84	61
Tl	40	13
Hg	20	17
Ni	11	+5
Cu	10	7
Ag	+5	+5
B	16	16

para a eliminação dos elementos dopantes, especialmente boro e fósforo, que não sofreram variação substancial durante o processo. Vale lembrar que à essa purificação acrescenta-se ainda o efeito da purificação obtido na etapa de solidificação do silício, para obtenção de lingotes.

3. Solidificação Unidirecional

O equipamento de solidificação unidirecional construído para a obtenção de lingotes de silício policristalino (figura 2) é discutido com mais detalhes em outro trabalho [3]. Consiste basicamente de uma câmara de atmosfera inerte dentro da qual é alojado o cadinho de grafite contendo silício, que é aquecido

por uma fonte de indução através da espira colocada externamente à câmara. Após a fusão do silício, a câmara move-se para baixo, de forma a retirar o cadinho da zona de ação da espira, o que causa a solidificação da massa de silício a partir da base do cadinho, prosseguindo lentamente até o topo.

A vantagem de se utilizar a solidificação unidirecional para a obtenção de lingotes de silício policristalino foi evidenciada nos trabalhos de Fischer [4] e Roy [5]. Duas características seriam essenciais às lâminas obtidas a partir de lingotes de silício policristalino para se conseguir células eficientes:

- (a) O tamanho dos grãos deveria ser maior que 100 μ m, para assegurar completa recepção dos portadores minoritários.
- (b) Não deveriam existir contornos de grãos perpendiculares ao fluxo de corrente de portadores majoritários.

Essas duas qualidades são preenchidas pelos lingotes obtidos pela solidificação unidirecional. A figura 3 ilustra a diferença de cristalinidade entre o lingote policristalino fundido convencionalmente e o obtido por solidificação unidirecional e entre as lâminas feitas a partir deles. Nota-se que no lingote solidificado unidirecionalmente, praticamente todos os grãos atravessam as lâminas de face a face, não causando impedimento ao fluxo de corrente.

O método de solidificação unidirecional foi utilizado por Cizek e colaboradores [6], que empregaram como material de partida o silício purificado por processo convencional e ob-

tiveram um bom resultado com relação às células obtidas.

Os autores acima [4,5,6] não estudaram as possibilidades da solidificação unidirecional como agente purificador, uma vez que trabalharam com silício de maior pureza que no presente trabalho. Os baixos coeficientes de segregação de maioria das impurezas no silício (tabela III) mostram que a solidificação unidirecional pode efetivamente ser utilizada como forma de purificação adicional do silício e devido ao baixo custo do material de partida, o desprezo da parte final solidificada do lingote não deverá acarretar em um grande aumento de custo para o processo.

TABELA III

Coefficientes de segregação para várias impurezas no silício [7].

Impureza	k_0	Impureza	k_0
Alumínio	$2,0 \times 10^{-2}$	Molibdênio	$4,5 \times 10^{-8}$
Antimônio	$2,3 \times 10^{-2}$	Níquel	$1,0 \times 10^{-4}$
Arsênio	0,3	Nióbio	$4,4 \times 10^{-7}$
Bismuto	$7,0 \times 10^{-4}$	Paládio	$5,0 \times 10^{-5}$
Boro	0,8	Prata	$1,5 \times 10^{-5}$
Carbono	0,05	Tântalo	$2,1 \times 10^{-8}$
Cromo	$1,1 \times 10^{-5}$	Titânio	$2,0 \times 10^{-6}$
Cobalto	$2,0 \times 10^{-5}$	Tungstênio	$1,7 \times 10^{-8}$
Cobre	$4,0 \times 10^{-4}$	Vanádio	$4,0 \times 10^{-6}$
Ferro	$8,0 \times 10^{-6}$	Zinco	$1,0 \times 10^{-5}$
Fósforo	0,35	Zircônio	$1,6 \times 10^{-8}$
Gálio	$8,0 \times 10^{-2}$		
Índio	$4,0 \times 10^{-6}$		
Magnésio	$3,2 \times 10^{-6}$		
Manganês	$1,3 \times 10^{-5}$		

De um lingote de silício solidificado unidirecionalmente, foram obtidas cinco lâminas cortadas no sentido transversal ao mesmo, em 5 seções diferentes distribuídas desde a base (seção 1) até o topo (seção 5) que após moídas, foram analisadas por espectrografia de emissão. A tabela IV mostra o resultado destas análises.

TABELA IV

Concentração de impurezas em 5 seções transversais de um lingote solidificado unidirecionalmente (região 1 - base do lingote) analisadas por espectrografia de emissão.

Impureza	Concentrações (ppm)					
	Material Inicial	Seção 1 (Base)	Seção 2	Seção 3	Seção 4	Seção 5 (Topo)
B	26	7,5	8,5	10,5	12	13,5
F	77,5	36	40	53,5	70	96
Fe	1247	<36	<36	36,0	<36	780
Mg	47	<17	<17	<17,0	<17	24
Mn	137	<4,5	<4,5	<4,5	n.d.	109
Ni	33	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5	22
Al	865	29	60,5	42,5	34	483
Ca	713	<18	102	<19	19	390
Ti	115	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	110
Cu	27,0	<5,5	<5,5	8,0	<5,5	13
Ag	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5	<4,5

n.d. = não detectado.

Note-se que a segregação de soluto foi bastante acentuada para a maioria das impurezas, tendo pouca atuação sobre os elementos dopantes boro e fósforo, o que se deve aos seus coeficientes de segregação estarem muito próximos de 1 (tabela III).

Infelizmente, o nível de detecção quantitativa da aparelhagem utilizada na análise é bastante baixo (os sinais < significam que o aparelho não consegue detectar concentrações menores da impureza, embora possa detectá-la qualitativamente). Porém, a análise da tabela comprovava a expectativa de que esse processo pode ser utilizado com bons resultados na purificação do silício, precisando-se, para isso, eliminar apenas a porção final do lingote (topo), o que representa cerca de 20% do seu todo.

Observa-se ainda que para a maioria das impurezas, a seção 5 (topo) do lingote mostrou concentrações menores que no material inicial, o que pode ser visto como uma aberração no processo de purificação por solidificação normal. Isto pode ser explicado pelo fato de que as impurezas contidas no silício nunca se encontram na forma elementar, mas em forma de compostos químicos, como silicetos, silicatos e óxidos, que, devido às altas pressões de vapor, conseguem se libertar da massa de silício fundido. Como a velocidade de solidificação utilizada no crescimento desse lingote foi bastante baixa (0,8 mm/s) o tempo em que a massa de silício se manteve fundido (cerca de 5 horas) foi suficiente para que a purificação observada acontecesse.

A figura 4 apresenta o corte longitudinal de um lingote de silício solidificado unidirecionalmente. Para os testes finais, foi utilizado silício de grau metalúrgico em cadinho de grafite de seção transversal quadrada. A disposição dos grãos se mostra fortemente unidirecional e com relação ao tamanho dos grãos, observou-se um diâmetro médio, calculado pelo méto-

do as intercepções lineares, de 980 μ m, ou seja, quase dez vezes maior que o valor proposto por Roy [4], que era de 100 μ m, indicando que sua morfologia cristalina é apropriada para a confecção de células solares.

5. Conclusão

A utilização dos dois métodos descritos acima (lixiviação e solidificação unidirecional) consecutivamente ainda não foi testada. Pode-se porém prever que o acoplamento dos dois métodos, seguido da otimização de ambos com a pesquisa de métodos que eliminem elementos dopantes, poderá gerar um processo barato de obtenção de silício de pureza suficiente para a produção de células solares com eficiência média de 10%, o que representaria um grande passo para a produção de células solares a partir de material e tecnologia nacionais.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos pelo suporte financeiro desta pesquisa.

Referências

- [1] "Brazil - Solar Market Conditions and Potential". SERI, Market Develop. Prog., Department of Energy, USA, Jun. 1981.
- [2] Khattak, C.P. et alii, "Single Crystal Growth of Upgraded Metallurgical Silicon by HDM for Photovoltaic Applica-

tions'. The Electrochem. Soc. Meeting, Pennington, NJ, 1980, p. 223.

- [3] Bolzan, V.H. et alii, "Equipamentos para Produção de Silício Policristalino para Células Solares", III Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Uberlândia, MG, 13 a 16 Dez. 1983.
- [4] Fischer, H. and Fschander, W., "Low Cost Solar Cells Based on Large Area Unconventional Silicon", IEEE Trans. Elec. Devices, vol. ED-24, NO. 4, Apr. 1977, p. 438.
- [5] Roy, K. et alii, "Growth Structure of Cast Silicon and Related Photovoltaic Properties of Solar Cells", 14th IEEE Phot. Spec. Conf., San Diego, Calif. USA, Jan. 7-10, 1980, p. 897.
- [6] Ciszek, T.F. et alii. "Directionally Solidified Solar Grade Silicon Using Carbon Crucibles", J. Cryst. Growth, vol. 46, 1979, p. 527.
- [7] Batheg, B.R. and Cretella, M.C. "Review Solar Grade Silicon", J. Materials Science, 17, 1982, p. 3077.

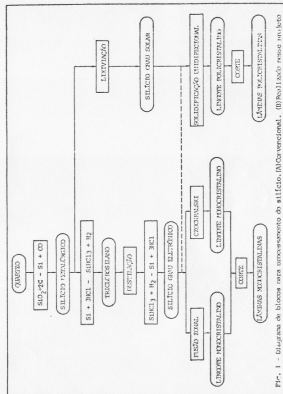


Fig. 1 - Diagrama de fluxo para o processamento do silício. (A) Casos verticais. (B) Realização sobre substrato

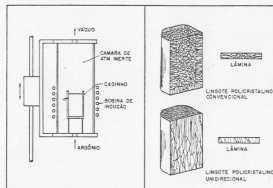


Fig. 2 - Esquema do forno de solidificação unidirecional

Fig. 3 - Lâmina de silício a partir de lingote unidirecional

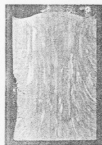


Fig. 4 - Lingote policristalino de silício por solidificação unidirecional (corte longitudinal)